

جامعة ديالى

كلية التربية للعلوم الصرفة

قسم الكيمياء

الكيمياء العضوية (المرحلة الأولى)

Alkenes (Olefines)

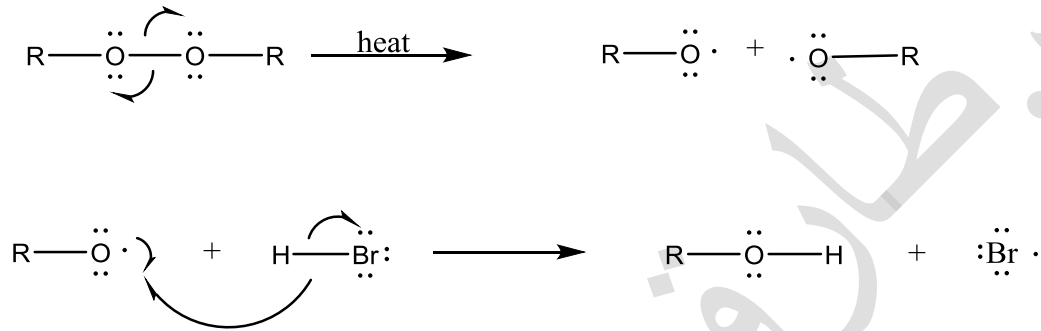
مدرس المادة

الدكتور طارق الحمداني

إضافة هاليد الهيدروجين بوجود البيروكسيد (عكس ماركونيكوف)

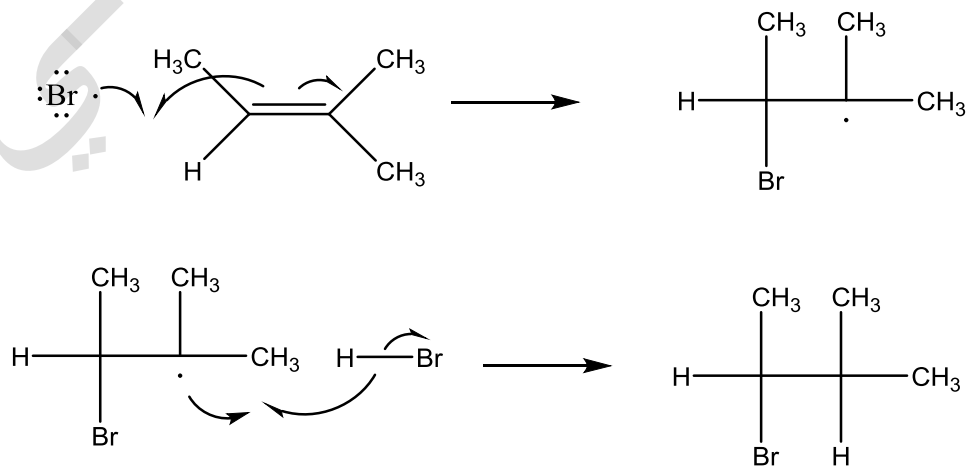
It is possible to obtain anti-Markonikov products when HBr added to alkenes in the presence of free radical initiators . The free radical initiators changes the mechanism of addition from electrophilic addition to free radical

يحدث هذا التفاعل بوجود البيروكسيد وينتج جذور حرة حيث تتم الأضافة عكس ماركونيكوف كما في الميكانيكية التالية :-

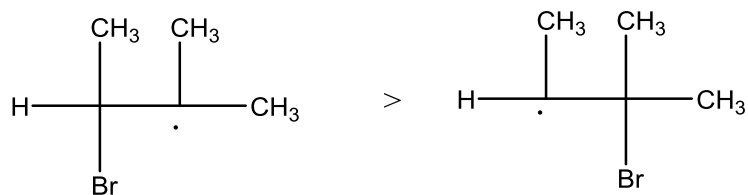


في المرحلة الأولى ينشط البيروكسيد بفعل الحرارة او الأشعة فوق البنفسجية UVlight ليحرر جذر البيروكسيد الحر (الأصرة اوكسجين-اوكسجين في البيروكسيد آصرة ضعيفة تكسر بسهولة بفعل الحرارة او الأشعة فوق البنفسجية الذي يتفاعل مع HBr ليحرر جذر البرومين الحر

المرحلة الثانية من التفاعل هي بين جذر البرومين الحر وبين الألكين



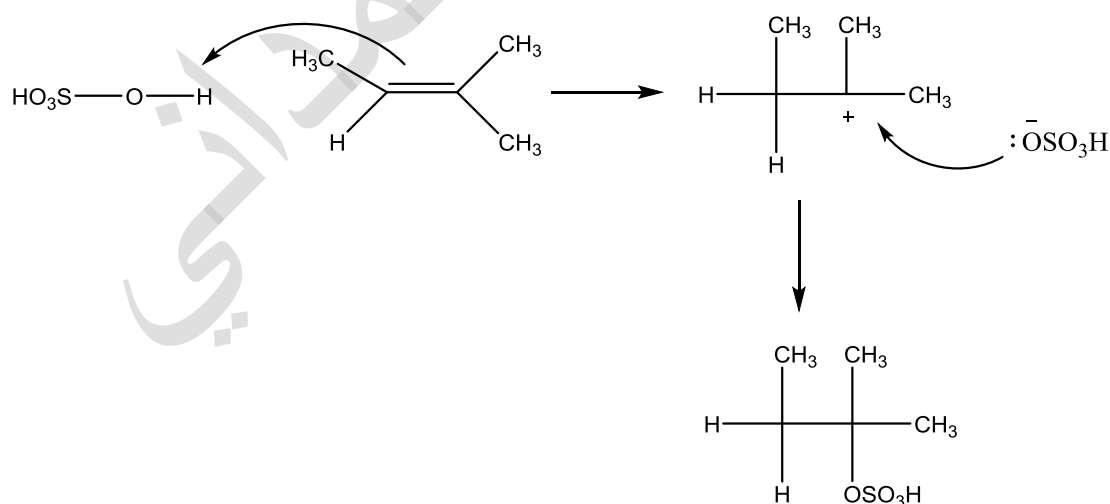
حيث يعطي الجذر الحر الأكثر استقراراً ($3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$)



فتكون الأضافة بالشكل الذي يعطي الجذر الحر الثالثي وهنا اضيف البروم على ذرة الكربون الأقل تعويض بمجاميع الألكيل (عكس ماركونيكوف) الخطوة الأخيرة يتفاعل الجذر الحر الجديد المتكون مع HBr لتتم إضافة الهيدروجين على ذرة الكربون الأقل تعويض بالهيدروجين وهو أيضا عكس ماركونيكوف . يعد هذا التفاعل من التفاعلات المهمة حيث يستفاد منه في تحضير هاليدات الكيل أولية بالأضافة الى ندرة حدوث نواتج ثانوية فيه بينما في التفاعل حسب ماركونيكوف لايمكن تحضير هاليد الكيل أولي

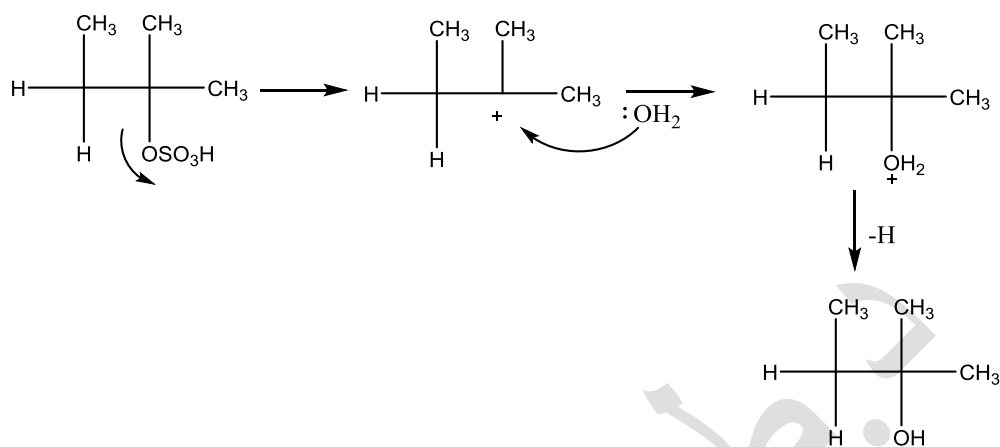
إضافة الماء الى الألكين بوجود حامض الكبريتيك

تفاعل الكحولات مع حامض الكبريتيك (سحب جزيئة ماء) كما مر سابقا يعطي الكين اما هذا التفاعل فهو عكس سحب جزيئة ماء هنا بوجود حامض الكبريتيك والتحلل المائي يعطي كحول وكما في الخطوة الأولى يتفاعل الألكين مع بروتون حامض الكبريتيك ليعطي كاربو كتيون (الأضافة حسب ماركونيكوف) ثم يتبعه هجوم النيوكلوفيل البايسولفيت انيون bisulfate anion ليعطي alkyl hydrogen sulfate



The alkyl hydrogen sulfate can be converted to an alcohol by boiling in water . Where water is the nucleophile and bisulfate is the leaving group .

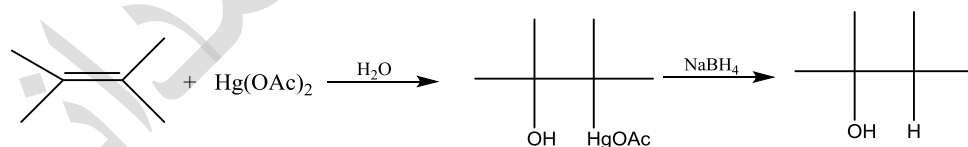
يمكن تحويل الألكيل هيدروجين سلفيت الى كحول بغليانه مع الماء حيث يسلك الماء كنيوكلوفيل ومجموعة الباي سلفيت مجموعه مغادرة جيدة كما في ادناه.



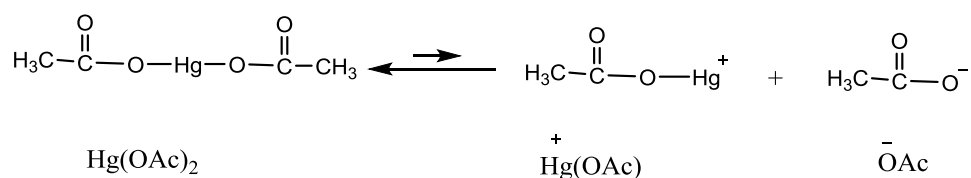
نلاحظ من ميكانيكية التفاعل تكون الكربوكتيون ثم هجوم الماء كنيوكلوفيل وهذا يقود الى ان في حالة تكون كربوكتيون ثانوي ممكن ان يحدث ترتيب وبالتالي يعطي اكثر من ناتج واحد من الكحولات لهذا لايعتبر هذا التفاعل تفاعل إنتقائي لتحضير الكحولات

Oxymercuration-Demercuration

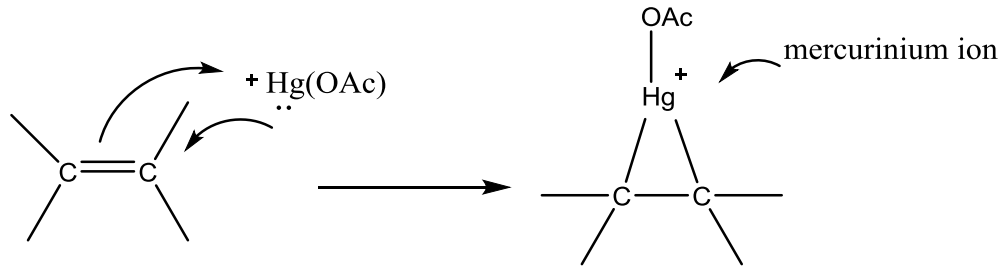
هذه طريق مطورة لتحضير الكحولات بانتقائية حيث لايتكون الكربوكتيون وبالتالي احتمالية حدوث الترتب واعطاء ناتج ثانوي تكون معدومة



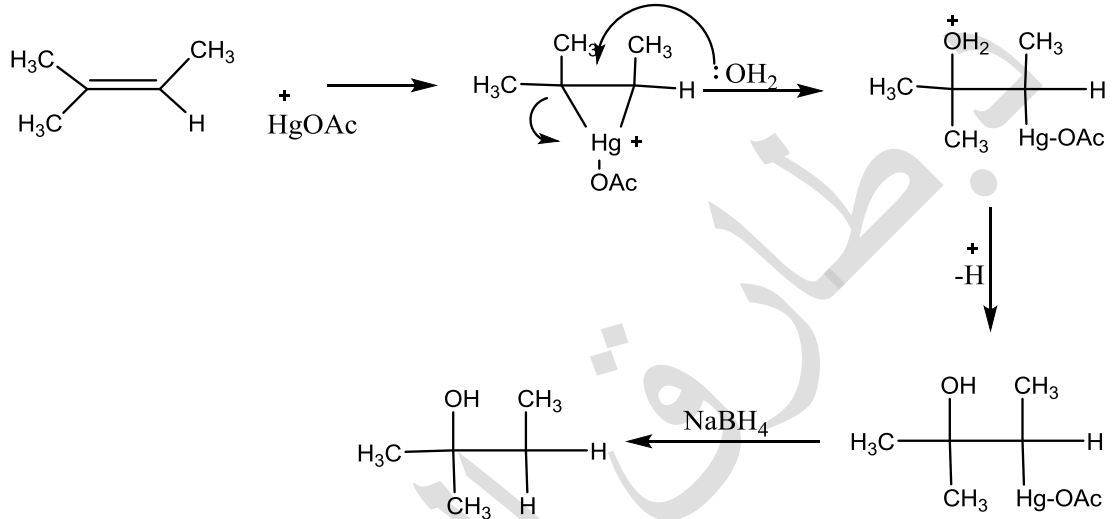
حيث تستخدم خلات الزئبق التي تتأين بالمحلول لتعطي انيون الأسيتات(خلات) واسيتات الزئبق الموجبة والتي هي الكتروفييل قوي .



حيث يكون التفاعل مع الألكين من خلال تكوين مركب وسطي حلقي (حلقة ثلاثية)

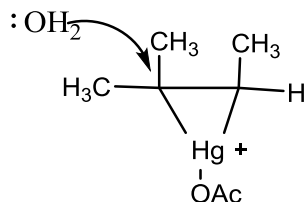


كما مبين في الميكانيكية التالية



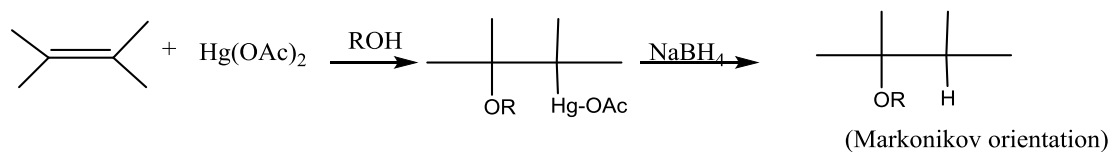
وهنا ايضا يهجم الماء كنيوكلو فيل ليفتح الحلقة الثلاثية ليعطي الكحول والكيل خلات الزئبق التي تختزل بوجود هيدريد بورات الصوديوم NaBH_4 .

هنا نلاحظ ناتج واحد فقط وان الماء كنيوكلو فيل يكسر الحلقة باتجاه واحد وهو حسب ماركونيكوف أي يضاف النيوكلو فيل على ذرة الكربون الأكثر تعويض الكيل (اقل هيدروجين)

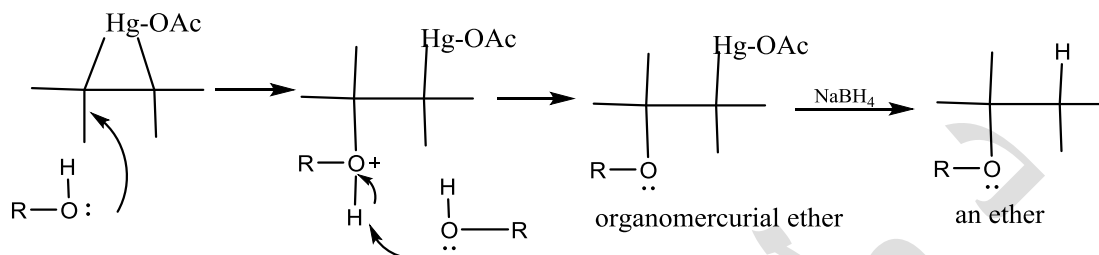


Alkoxymercuration-Demercuration

ان أبدال الماء بكحول R-OH بالتفاعل السابق يعطي ايثر وايضا لعدم وجود الكربوكتيون يعني غياب الترتب يكون هذا التفاعل جيد للحصول على ايثر بشكل انتقائي.

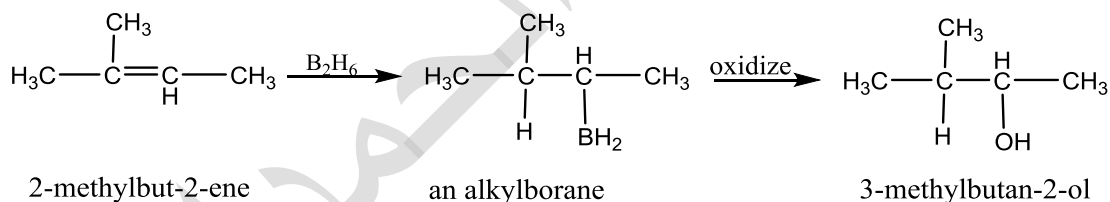


سلوك الكحول مشابه لسلوك الماء (كما في الميكانيكية السابقة) حيث تكطون الميكانيكية بوجود الكحول كالتالي

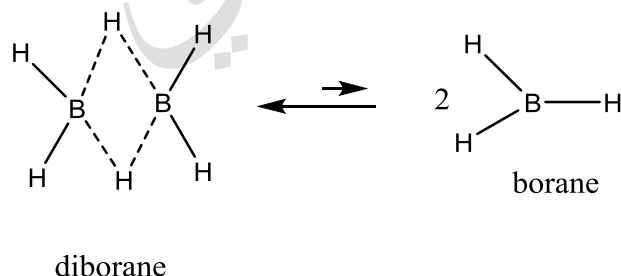


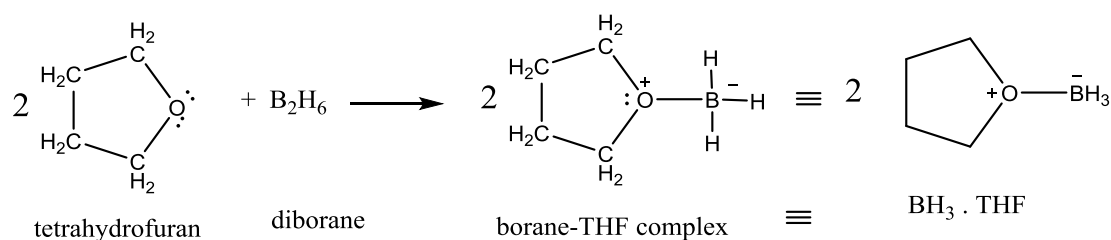
Hydroboration of Alkenes

لاحظنا ان تفاعل خلاص الزئبق والماء يعطي كحول حسب قاعدة ماركونيكوف مع عدم امكانية حدوث ترتيب (نتاج واحد) في هذا التفاعل الذي يشمل خطوتين الأولى مع هيدريد البورون ثم اكسدة الناتج نحصل على كحول لكن عكس ماركونيكوف أي يضاف الماء الى ذرة كاربون الأكثر تعويض بالهيدروجين (الأقل تعويض بالأكيل) وحسب التفاعل العام التالي

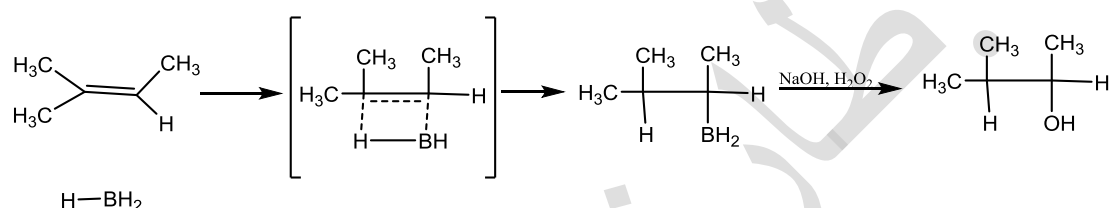


مركب BH_3 من المركبات غير المستقرة لذلك اما يكون بشكل دايمر (ثنائي الجزيئة) او متحد مع ذرة مذيبة يحوي اوكسجين مثل الأثير او (tetrahydrofuran) THF



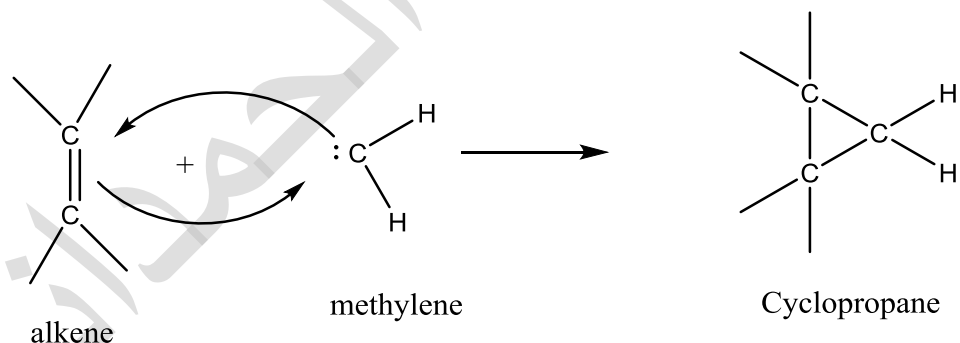


البورون الحاوي على ستة إلكترونات يعاني نقص الكتروني وبالتالي يسلك سلوك الكترول فيل حيث يتفاعل مع الآصرة المزدوجة ويضاف على ذرة الكربون الأكثر تعويض بالهيدروجين ليعطي الكيل البورون والذي يتأكسد بوجود هيدروكسيد الصوديوم وببيروكسيد الهيدروجين ليعطي الكحول المقابل عكس ماركونيكوف أي الهيدروكسيل على ذرة الكربون الأكثر تعويض بالهيدروجين أي اقل تعويض بالأكيل كما في ادناه



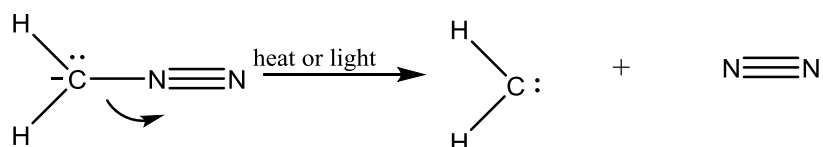
Addition of Carbenes

تعتبر من التفاعلات المهمة للألكينات لتكوين مشتقات السايكلوبروبان

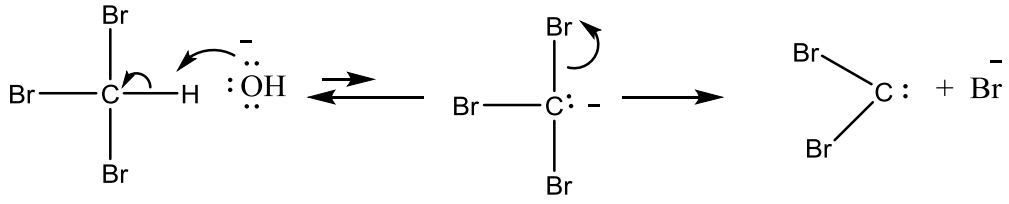


وايضا يعد من التفاعلات الانتقائية حيث من البدء بـ cis-alkene يمكن الحصول على cis-cyclopropane ومن trans-alkene نحصل على trans-cyclopropane

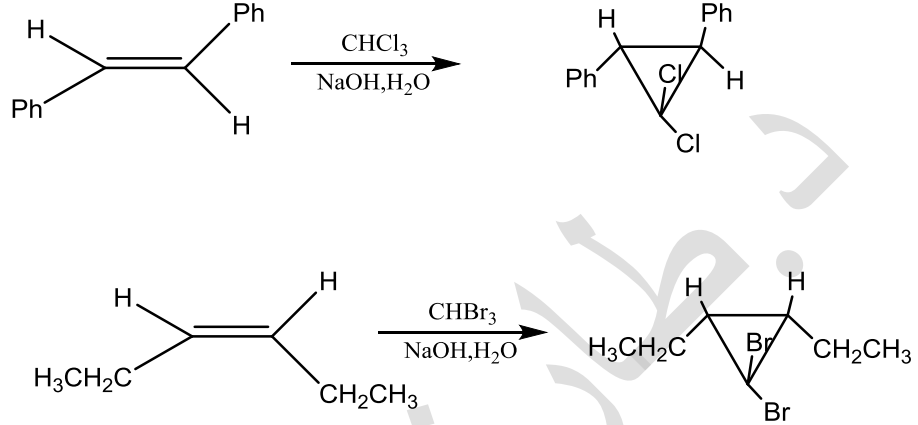
ايون الكاربين يتكون من مصدرين اما من الحل الحراري او الضوئي للديازوميثان



او من تحلل الهالوفورم

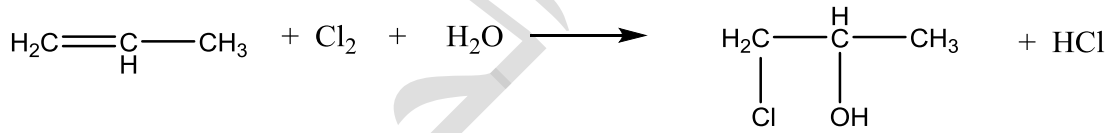


مثال على انتقائية التفاعل



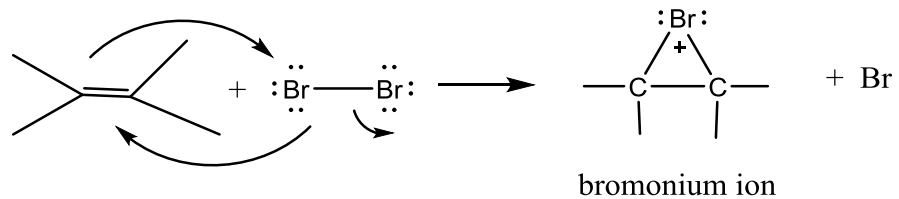
Halohydrine Formation

يحدث هذا التفاعل نتيجة لوجود الماء مع هالوجين كما في المعادلة العامة

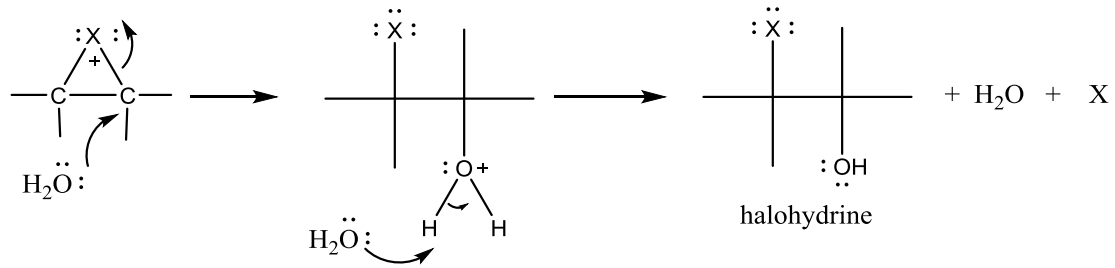


تكون اضافة جحسب قاعدة ماركونيكوف حيث الهاليد يكون كالألكتروليفيل يضاف على ذرة الكربون الأكثر تعويض بالهيدروجين (الأقل مجاميع الكيل) ويضاف الماء الذي يسلك سلوك نيوكلوفيل على ذرة الكربون الأقل تعويض بالهيدروجين (الأكثر تعويض بمجاميع الكيل)

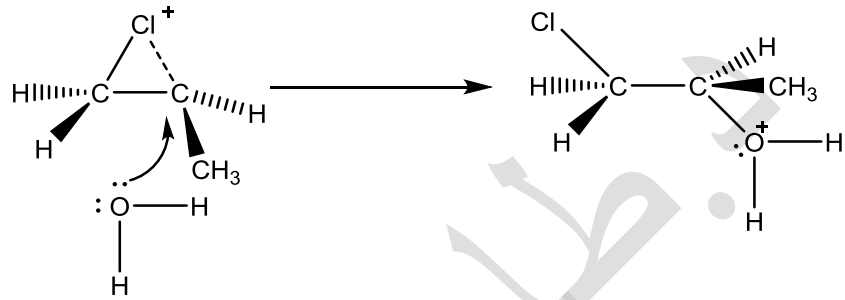
لم يلاحظ وجود ترتيب او ناتج ثاني من هذا التفاعل وهذا يعني عدم تكون الكربوكتيون فيه وبالتالي فسرت ميكانيكية التفاعل من خلال تكون حلقة ثلاثية وسطية تعرف بايون الهالونيوم halonium ion او بحلقة الهالونيوم halonium ring وكما في الشكل التالي



تهاجم جزيئة الماء حلقة الهالونيوم لتفتحها وحسب الميكانيكية ادناه لتعطي الهالوهيدرين

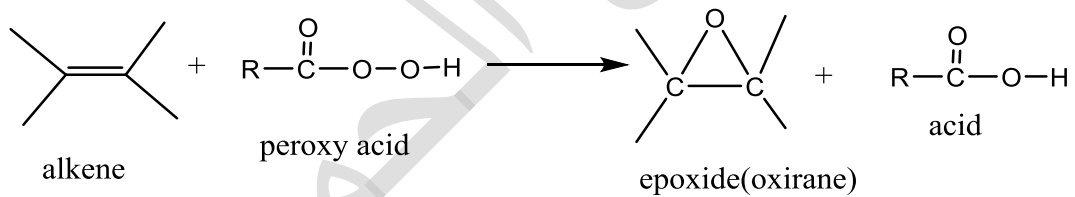


نلاحظ ان جزيئة الماء (نيوكلوفيل) تهاجم على ذرة الكربون الأكثر تعويض (ماركونيكوف)

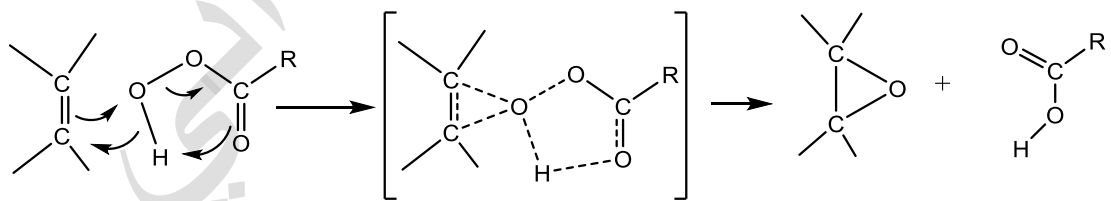


أكسدة الألكينات Oxidation of alkenes

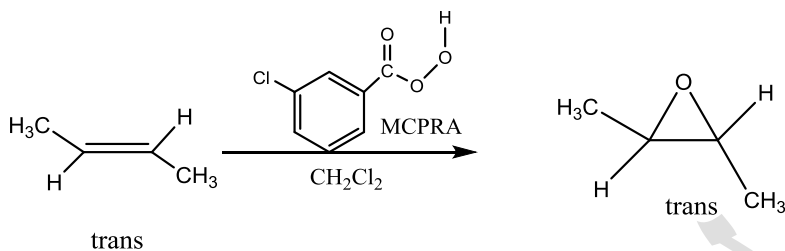
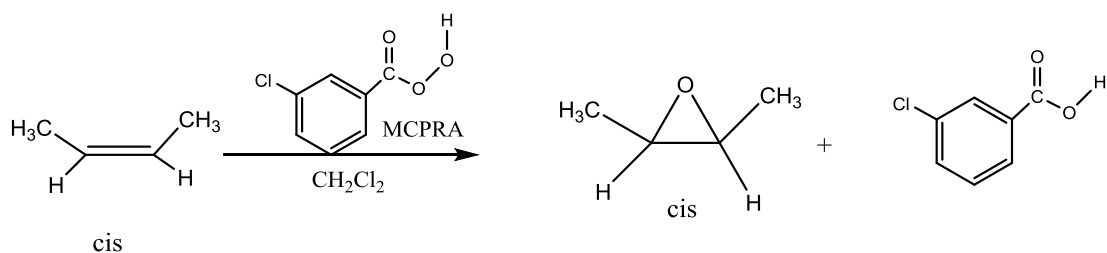
(1) الأكسدة بواسطة بيروكسي اسيد RCO_3H وتكوين الأيبوكسايد
تتأكسد الألكينات بواسطة البيروكسي اسيد كما في المعادلة العامة لتعطي الأيبوكسايد



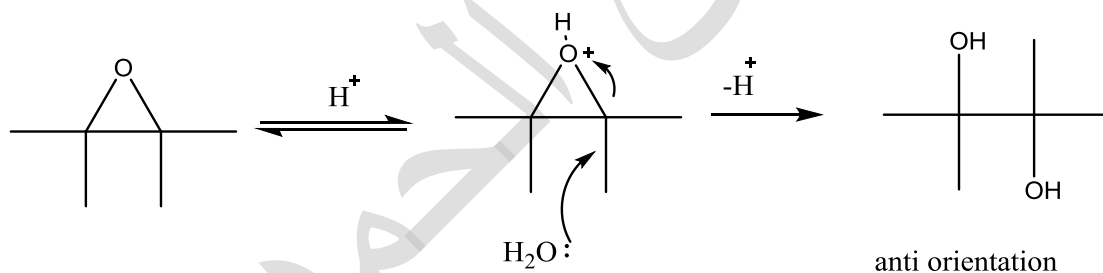
ويتم التفاعل حسب الميكانيكية التالية



ويكون هذا التفاعل انتقائي من الناحية الفراغية أي ان الألكين الـ cis يعطي ايبوكسيد بصيغة فراغية cis وكذلك الحال بالنسبة للترانس مثل التفاعلات التالية



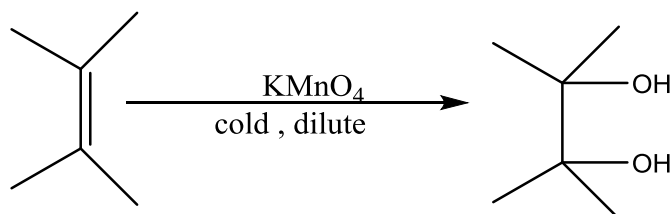
تتحلل حلقة الأيبوكساييد بوجود حامض وماء لتعطي 1,2-diol ثنائي الكحول او المعروف بالكلايكول وتكون اضافة الماء بالأجاء المعاكس للحلقة مما يعطي ناتج anti أي باتجاهين متعاكسين (ملاحظة الأضافة باتجاه واحد تسمى syn)



2- الأكسدة بواسطة برمنكنات البوتاسيوم

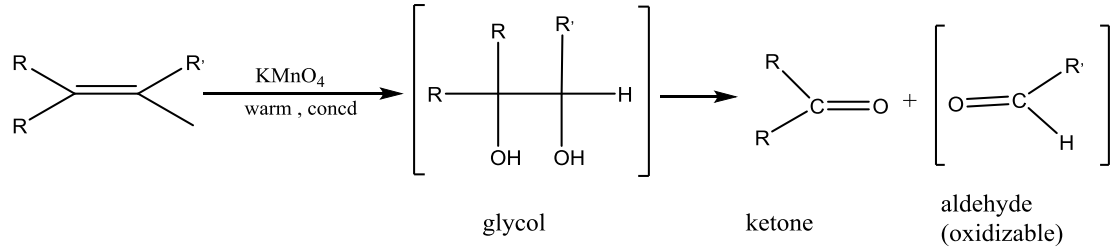
وتعد هذه الطريقة احدى الطرق للكشف عن الألكينات حيث يزول لون البرمنكنات الأرجواني نتيجة لأكسدة الألكين وترسب اوكسيد المنغنيز .

ناتج هذه الأكسدة يختلف حسب ظرف التفاعل فإذا كان التفاعل مع برمنكنات البوتاسيوم مخفف وبارد يعطي 1,2-diol والمعروف بالكلايكول

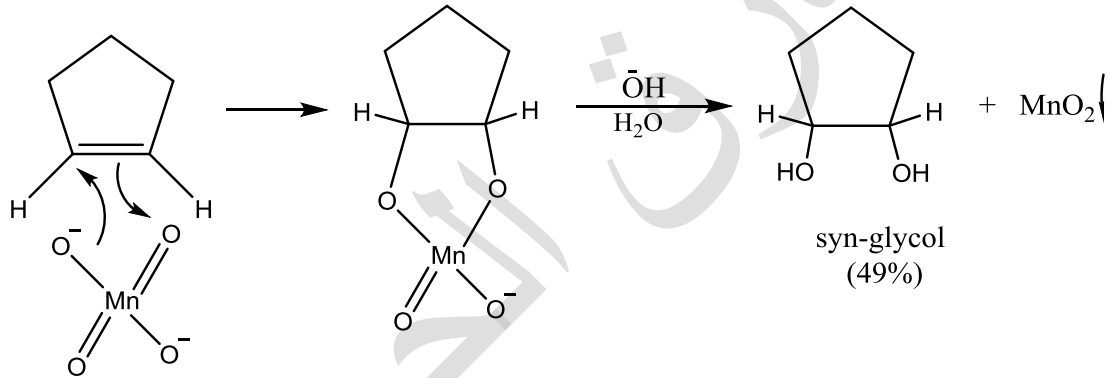


نلاحظ ان الأضافة تمت بنفس الاتجاه (syn)

اما اذا كانت البرمنكنات ساخنة ومركزة فهي تعطي الديهايد او كيتون حسب تركيب المركب وإذا اضيفت كمية اكبر فالألديهايد يتأكسد الى حامض كربوكسيلي بينما الكيتون لا يتأكسد

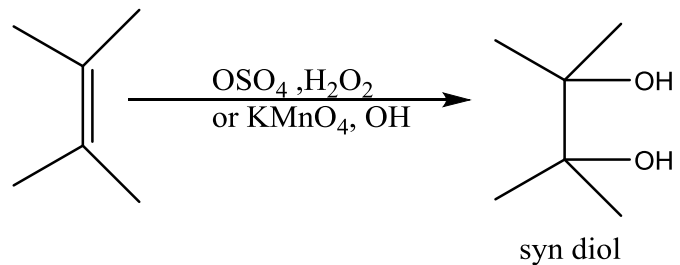


ميكانيكية التفاعل هي كالتالي

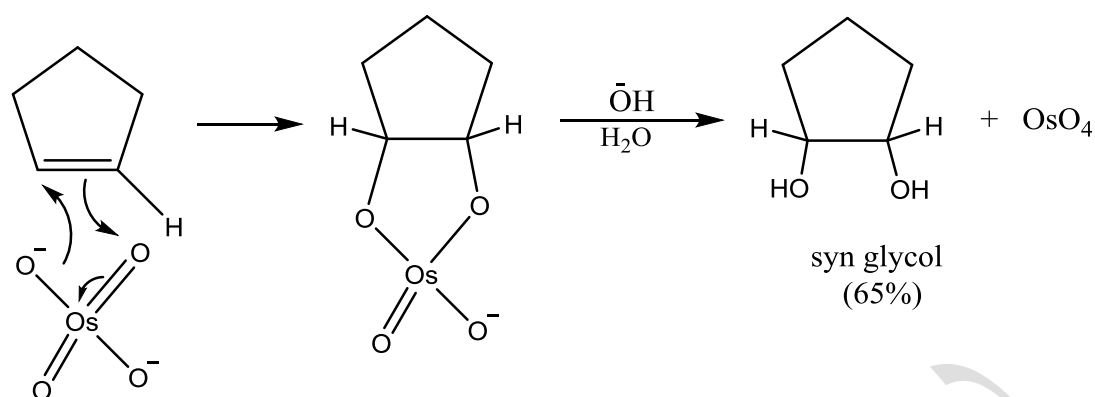


الأكسدة بواسطة رابع اوكسيد الأوزمويوم Osmium Tetraoxide

يتفاعل OsO_4 بوجود بيروكسيد الهيدروجين نفس تفاعل البرمنكنات ففي المحلول المخفف البارد يعطي دايول ولكنه لا يستمر ليعطي كيتون او الديهايد كما في البرمنكنات



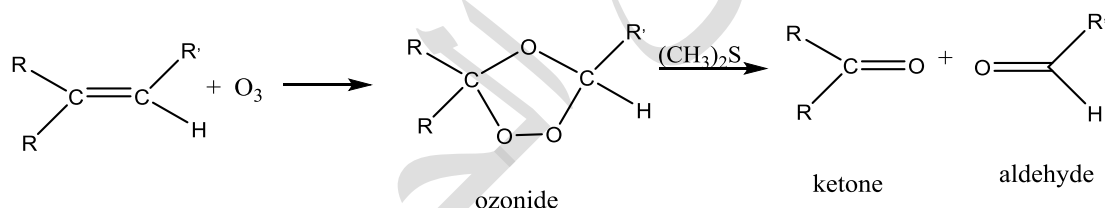
Osmium tetroxidehydroxylation



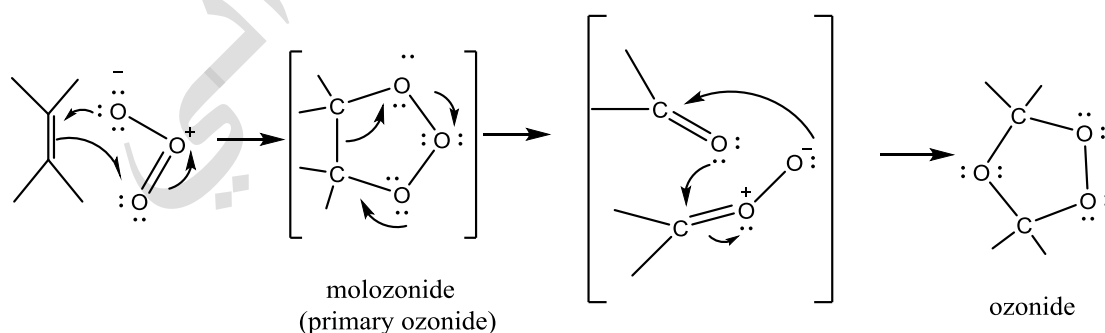
الأكسدة بواسطة الأوزون

Ozonolysis

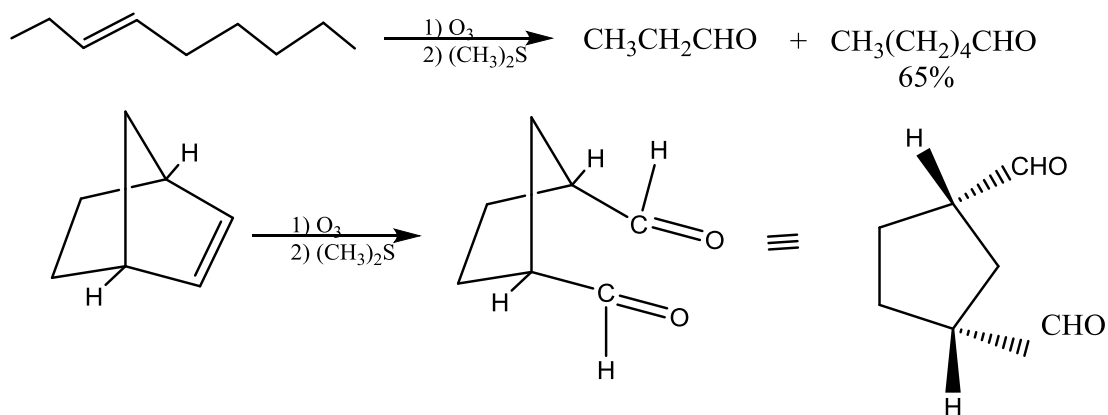
Ozone (O_3) also cleaves double bonds, but this milder reagent gives aldehyde and ketones as the product.



The intermediate ozonide reacts with reducing agents like dimethyl sulfide to produce DMSO and the carbonyl products.

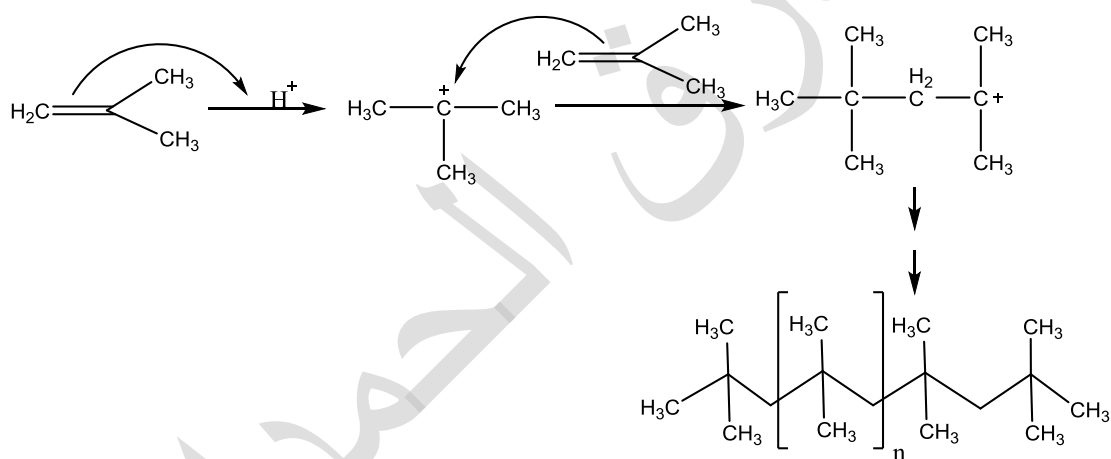


نلاحظ ان الأكسدة في الأوزون لا تعطي دايول (ثنائي الكحول) وانما الأكسدة مباشرة الى الديهايد وحسب التركيب الكيميائي للألكين.



Dimerization and polymerization of alkenes

Alkenes in the presence of strong acid can be made to polymerize. An electrophile (H^+) adds electrophilically to the double bond, and the carbocation is attacked by another alkene double bond.



Depending on the reaction conditions either low molecular weight products (dimers trimmers, etc.) or high molecular weight products (polymers) are formed.